

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
5 juin 2003 (05.06.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/045851 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : C02F 1/72,
11/12

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/CA01/01709

(22) Date de dépôt international :
29 novembre 2001 (29.11.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : COR-
PORATION BIOLIX [CA/CA]; Iberville II, 1175 Lav-
igerie, Suite 50, Sainte-Foy, Québec G1V 4P1 (CA).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : BLAIS,
Jean-François [CA/CA]; 187 rue Baudrier, Beauport,
Québec G1B 3M5 (CA). MERCIER, Guy [CA/CA]; 3640
rue Lacoste, Québec, Québec G2E 4P8 (CA). DROGUI,
Patrick [CA/CA]; 3333 rue de la Monnerie, apt. 203,
Sainte-Foy, Québec G1X 1Y9 (CA).

(74) Mandataires : OGILVY RENAULT etc.; 1981 McGill
College Avenue, Suite 1600, Montreal, Québec H3A 2Y3
(CA).

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU,
ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR,
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ,
CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR STABILIZING AND CONDITIONING TOWN AND INDUSTRIAL WASTEWATER SLUDGE

(54) Titre : PROCEDE DE STABILISATION ET CONDITIONNEMENT DE BOUES D'EPURATION MUNICIPALES ET IN-
DUSTRIELLES

(57) Abstract: The invention concerns a method for stabilizing and conditioning wastewater sludge. The inventive method is char-
acterized in that it consists in acidifying the sludge so as to obtain acidified sludge with pH ranging between 4.0 and 5.5, and in
treating the acidified sludge with an aqueous solution of ferric iron salt and hydrogen peroxide, the ferric iron solution being used
in such an amount as to obtain a concentration ranging between 5 and 40 kg of Fe per ton of dry sludge and in acidifying the sludge
at a pH less than 4.0 and not less than 3.0, and the hydrogen peroxide is used in such amount as to obtain a concentration ranging
between 5 and 40 kg of H₂O₂ per ton of dry sludge; mixing the treated sludge for a time interval sufficient to stabilize the sludge and
improve its dehydrability; then flocculating the stabilized sludge by adding an organic polymer, then dehydrating the flocculated
sludge. Said method enables to significantly improve the dehydrability properties of the sludge while increasing the dry solid content
during its mechanical dehydration.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de stabilisation et de conditionnement de boues d'épuration. Le procédé selon
l'invention est caractérisé en ce que l'on acidifie les boues de façon à obtenir des boues acidifiées ayant un pH compris entre 4,0 et
5,5, et on traite les boues acidifiées avec une solution aqueuse d'un sel de fer ferrique et avec du peroxyde d'hydrogène, la solution
du sel de fer ferrique étant utilisée en une quantité telle à obtenir une concentration variant entre 5 et 40 kg Fe/tonne de boues sèches
et acidifier les boues à un pH inférieur à 4,0 et supérieur ou égal à 3,0, et le peroxyde d'hydrogène étant utilisé en une quantité telle à
obtenir une concentration variant entre 5 et 40 kg H₂O₂/tonne de boues sèches. On mélange les boues traitées durant une période de
temps suffisante pour stabiliser les boues et améliorer leur déshydratibilité. On floccule ensuite les boues stabilisées par ajout d'un
polymère organique, puis on déshydrate les boues flocculées. Ce procédé permet d'améliorer significativement les caractéristiques
de déshydratibilité des boues en haussant la siccité des boues lors de leur déshydratation mécanique.

WO 03/045851 A1

TITRE

Procédé de stabilisation et conditionnement de boues d'épuration municipales et industrielles

DOMAINE DE L'INVENTION

5 La présente invention concerne un procédé de stabilisation et de conditionnement des boues d'épuration municipales et industrielles. Ce procédé permet d'améliorer significativement les caractéristiques de déshydratabilité des boues en haussant la siccité des boues lors de leur déshydratation mécanique.

10 **ART ANTÉRIEUR**

 Le traitement des eaux usées municipales et industrielles entraîne une production croissante de boues d'épuration. Ces diverses boues doivent évidemment être éliminées en minimisant les risques pour la santé humaine et les écosystèmes. Les modes d'élimination de cette biomasse les
15 plus utilisés actuellement sont l'épandage agricole, l'enfouissement sanitaire et l'incinération. La disposition finale de ces rejets est assujettie à diverses contraintes d'ordres technique et économique.

 L'incinération et l'enfouissement, bien que parfois nécessaires, ne permettent que l'élimination des boues, sans tirer avantage de leurs
20 propriétés physiques et chimiques. De plus, la difficulté de déshydrater de manière très performante les boues d'épuration constitue un obstacle important à la disposition des boues par enfouissement ou incinération. La raréfaction des sites d'enfouissement sanitaire (hausse des coûts d'acceptation) et les coûts très élevés inhérents à l'incinération des boues

ont accru, au cours des dernières années, l'attrait de l'utilisation des boues comme fertilisants agricoles ou sylvicoles.

La valorisation agricole des boues est l'option privilégiée par les autorités gouvernementales et elle est largement pratiquée à travers le monde. À l'heure actuelle, de 30 à 40 % des boues d'épuration produites dans le monde sont utilisées pour la fertilisation des sols. L'intégration de procédés performants de stabilisation des boues dans les stations d'épuration municipales et industrielles permettrait d'accroître les possibilités de valorisation des boues résiduelles de traitement des eaux usées.

De plus, l'utilisation d'un procédé de stabilisation permettant également d'améliorer la capacité de déshydratation des boues serait souhaitable, tenant compte des difficultés associées à cette étape de traitement des boues d'épuration. Ainsi, le conditionnement des boues d'épuration avant leur déshydratation mécanique s'effectue habituellement par un apport de flocculant (polymère organique). Or, la déshydratation mécanique des boues biologiques ainsi conditionnées demeure difficile, de sorte que la siccité finale des boues déshydratées reste faible et engendre donc des coûts de transport et de disposition appréciables.

La stabilisation des boues dans les stations d'épuration s'effectue habituellement par les procédés biologiques de digestion aérobie ou anaérobie. La digestion aérobie est une technique de stabilisation des boues utilisée surtout dans les stations d'épuration de petite et moyenne capacités. La stabilisation par digestion aérobie est réalisable sur des boues secondaires ou sur des boues mixtes (primaires et secondaires). Le coût énergétique important associé à l'aération des boues est un facteur limitant

l'emploi de cette technologie. Lors de la digestion aérobie, les bactéries aérobies métabolisent les matières organiques solubilisées en dioxyde de carbone, en eau et en nouvelles cellules bactériennes. Lorsque les matières organiques solubles sont épuisées, les cellules bactériennes meurent et libèrent ainsi des éléments nutritifs intracellulaires qui servent de nourriture à d'autres organismes. Le taux de minéralisation des boues dépend principalement du temps de séjour, de la température, ainsi que de l'âge des boues introduites. Un temps de séjour de 14 à 20 jours est habituellement requis pour une stabilisation adéquate de la biomasse.

La digestion anaérobie est aussi une des méthodes les plus couramment utilisées pour la stabilisation des boues d'épuration municipales. L'utilisation de la digestion anaérobie pour la stabilisation des boues d'épuration remonte à plusieurs décennies. De fait, la fermentation méthanique a un très grand pouvoir de biodestruction cellulaire. Elle permet l'élimination d'une quantité importante de matières organiques. La digestion anaérobie des boues comporte trois étapes : a) au cours de la première étape, les composés organiques complexes de la partie solide des boues subissent une transformation en composés organiques complexes solubles; b) après cette solubilisation, les molécules organiques complexes sont converties en acides gras volatils, composés plus simples, par des microorganismes anaérobies; c) la dernière étape de la réaction en série est la minéralisation complète des acides gras volatils en méthane, en dioxyde de carbone et en sulfure d'hydrogène. En cours d'exploitation de la plupart des installations municipales, les trois étapes de fermentation méthanique se produisent simultanément dans un digesteur clos. Le temps de rétention des boues est de l'ordre de 30 jours.

Ces deux techniques de traitement des boues, soit la digestion aérobie et anaérobie, nécessitent l'installation de digesteurs de dimensions importantes, ce qui entraîne des coûts de capitalisation élevés. De plus, l'implantation de tels systèmes dans des stations déjà opérationnelles peut
5 être difficilement réalisable compte-tenu du peu d'espaces disponibles. Il faut également considérer que l'application de ces traitements sur les boues n'améliore pas leur capacité d'être déshydratées et peut même avoir un effet inverse.

Lorsque la réduction du montant d'investissement est un
10 objectif prioritaire, le pouvoir fermentescible des boues peut être diminué, au moins temporairement, par la seule addition de réactifs chimiques en combinaison ou non avec un traitement thermique. L'apport de chaux peut être effectué sur des boues liquides ou sur des boues déshydratées. Pour obtenir un pouvoir de désinfection adéquat, les boues doivent être amenées
15 à pH 12 pendant au moins deux heures et de préférence pendant 24 heures. Le coût réduit de la chaux, son alcalinité et son effet favorable sur la structure physique des boues en font le réactif le plus utilisé. Cette dernière technique ne modifie pas la quantité de matières organiques biodégradables contenues dans les boues. Une reprise de fermentation est donc possible si
20 l'évolution ultérieure des conditions du milieu le permet. Un autre désavantage de cette technique est que la masse de boues n'est pas réduite, mais au contraire, elle est augmentée à la suite de l'addition d'agents alcalins. Il faut également signaler que l'application sur les terres agricoles de boues chaulées n'est pas souhaitable où les sols sont alcalins, comme
25 c'est le cas, par exemple, dans une grande partie de l'ouest du continent américain.

La fixation chimique est un procédé de stabilisation alcalin des boues qui transforme les boues en un produit inerte, lequel peut être utilisé pour le remplissage de terrain en surface ou pour l'application sur les terres. Durant la fixation chimique, une série de réactions chimiques ont lieu en combinant les boues déshydratées avec les réactifs chimiques, ce qui permet l'obtention d'un solide stable du point de vue chimique, biologique et physique. Le produit final est presque inodore et ne contient pratiquement plus de microorganismes pathogènes. De plus, les métaux présents initialement dans les boues sont fixés dans le solide obtenu. Deux procédés de fixation chimique ont été brevetés (brevets américains Nos. 4.853.208 et 6.248.148) et commercialisés: *Chem-fix* et *N-Viro Soil*. Le procédé *Chem-fix* utilise du ciment Portland et un silicate de sodium afin de produire un sol synthétique à base de boues. Le procédé *N-Viro Soil* emploie de la chaux et de la poussière de ciment comme additifs chimiques. Le procédé *N-Viro Soil* peut également utiliser des cendres volantes et de la poussière de chaux. Bien que ces techniques de stabilisation chimique puissent s'avérer des solutions alternatives prometteuses, des contraintes d'ordres économiques et techniques restreignent, à l'heure actuelle, l'emploi de ces technologies. De plus, il faut noter que l'application de ces traitements ne permet pas d'améliorer la capacité de déshydratation des boues.

Face à la difficulté de déshydratation des boues d'épuration et des problèmes reliés à l'utilisation des procédés usuels de digestion des boues, divers procédés chimiques et thermique combinés de stabilisation et pré-conditionnement des boues d'épuration ont été développés au cours des dernières années. Toutefois, ces procédés demeurent pour la plupart trop onéreux pour être employés couramment dans les stations d'épuration municipales et industrielles.

La stabilisation thermique aussi appelée combustion humide, consiste à chauffer les boues en présence d'air, sous de très fortes pressions (jusqu'à 20 MPa et plus) dans le but de réaliser une oxydation poussée de la matière organique, simultanément à la transformation physique des matières colloïdales (Dollerer et Wilderer, Wat. Sci. Technol., 1993, 28(1), 243-248; Karlsson et Goransson, Wat. Sci. Technol., 1993, 27(5/6), 449-456). Cette technologie de stabilisation sert également au conditionnement thermique des boues. Les boues ainsi traitées peuvent, en effet, être filtrées aisément, avec l'obtention d'une siccité de gâteaux se situant entre 40 et 70 %. Un procédé d'oxydation sous pression (22 MPa) et à haute température (374 °C) a aussi été proposé pour le traitement des déchets biologiques (Modell, Mater. Techno., 1993, 8(7/8), 131).

Une autre approche proposée consiste en l'hydrolyse forte de la matière organique des boues par un traitement thermique (150 à 160 °C) en milieu acide (pH 1 à 2) (Everett, Wat. Res., 1974, 8, 899-906). Ce traitement permet une réduction d'environ 90 % des matières en suspension et hausse de manière importante la filtrabilité des boues non-hydrolysées. Après traitement, les boues et l'hydrolysât sont neutralisés par addition de chaux, ce qui entraîne la production d'une boue inorganique contenant les métaux lourds extraits, d'une boue organique valorisable par l'amendement des sols, et d'une fraction liquide fortement chargée en matière organique qui est retournée en tête de la chaîne de traitement des boues.

L'augmentation de la température des boues conduit à une transformation irréversible de sa structure physique, surtout si elles contiennent une forte proportion de matières organiques et colloïdales. Durant le chauffage, les gels colloïdaux sont éliminés et l'hydrophilie particulière diminue fortement. La température de chauffage employée pour

le conditionnement thermique varie entre 150 et 200 °C et le temps de cuisson entre 30 et 60 minutes, selon le type de boue et la filtrabilité désirée. Ce mode de traitement est applicable sur toutes les boues à prédominance organique et permet l'obtention de performances relativement stables par rapport au conditionnement chimique. De plus, ce traitement permet un épaississement important et rapide des boues après cuisson avec l'obtention de boues décantées à plus de 120 g MES/L et même, dans certains cas, plus de 200 g MES/L. La structure des boues est améliorée de sorte qu'une filtration sans apport de réactifs est toujours possible. De fait, de très fortes siccités des gâteaux de filtre-presse sont atteintes (> 50 % ST) avec un conditionnement thermique. Il faut également tenir compte que les boues ainsi conditionnées sont stérilisées, donc libres de microorganismes pathogènes. L'association de la digestion anaérobie des boues et du conditionnement thermique est l'une des filières les plus intéressantes, car elle permet la réutilisation optimale du biogaz (méthane). L'implantation du pré-conditionnement thermique requiert cependant un investissement coûteux en comparaison au conditionnement chimique. De plus, ce traitement thermique entraîne la production de filtrat fortement chargé en matière organique et en azote ammoniacal qui doit être recyclé en tête de la station d'épuration. Des mesures de prévention spéciales doivent aussi être prises pour limiter les inconvénients occasionnés par la production d'odeurs: couverture des épaississeurs et bassins de rétention, limitation des purges des réacteurs de cuisson et désodorisation de l'air dans les principales enceintes (cuisson, épaississement, déshydratation).

25 Fujiyasu *et al.* (brevet canadien No. 1.074.925) ont pour leur part mis au point un procédé de conditionnement chimique de boues biologiques comprenant un apport de 0,5 % à 30 % de peroxyde

d'hydrogène et l'addition d'un ion métallique trivalent (ou plus), à raison de 0,1 % à 10 % par rapport à la masse de boues sèches. Ce procédé comprend également l'ajustement du pH des boues lors du traitement à des valeurs comprises entre 4 et 9. Ce procédé de conditionnement, par ajout de produits inorganiques, ne comprend toutefois pas d'étape subséquente de floculation des boues par addition de polymères organiques avant leur déshydratation mécanique. Or, la déshydratation des boues biologiques sur des équipements, tel que les filtres à bandes presseuses, requiert toutefois la formation de gros floccs, laquelle nécessite toutefois l'ajout de polymères organiques. Les conditions de traitement proposées par Fujiyasu *et al.* comprenant l'ajout de concentrations élevées de peroxyde d'hydrogène et d'un ion trivalent font en sorte de rendre très difficile l'utilisation subséquente d'un polymère organique.

SOMMAIRE DE L'INVENTION

La présente invention a donc pour but de mettre au point un nouveau procédé de stabilisation et de conditionnement de boues d'épuration, qui est dépourvu des inconvénients et limitations des procédés de l'art antérieur.

La présente invention vise plus particulièrement, d'une part, à améliorer la filtrabilité des boues afin de réduire le contenu en eau présent dans les boues déshydratées, permettant ainsi de diminuer le volume de boues générées, et d'autre part, à stabiliser les boues du point de vue microbiologique (destruction des microorganismes pathogènes, élimination des odeurs). Considérant que la majorité des stations d'épuration devant traiter les eaux usées municipales et industrielles sont déjà construites et en opération, il est également essentiel de développer un procédé s'intégrant

aisément et sans modification importante dans les chaînes de traitement des boues déjà en opération. Il est notamment important d'éviter l'usure prématurée des équipements de déshydratation mécanique des boues causée par la corrosion attribuable à des conditions très acides, basiques ou oxydantes.

La présente invention a donc pour objet un procédé de stabilisation et de conditionnement de boues d'épuration, caractérisé en ce que:

a) on acidifie les boues de façon à obtenir des boues acidifiées ayant un pH compris entre 4,0 et 5,5;

b) on traite les boues acidifiées avec une solution aqueuse d'un sel de fer ferrique et avec du peroxyde d'hydrogène, la solution du sel de fer ferrique étant utilisée en une quantité telle à obtenir une concentration variant entre 5 et 40 kg Fe/tonne de boues sèches et acidifier les boues à un pH inférieur à 4,0 et supérieur ou égal à 3,0, et le peroxyde d'hydrogène étant utilisé en une quantité telle à obtenir une concentration variant entre 5 et 40 kg H_2O_2 /tonne de boues sèches;

c) on mélange les boues traitées durant une période de temps suffisante pour stabiliser les boues et améliorer leur déshydratabilité;

d) on floccule les boues stabilisées par ajout d'un polymère organique; et

e) on déshydrate les boues flocculées.

DESCRIPTION DÉTAILLÉE DE L'INVENTION

Le procédé selon l'invention comprend deux phases de traitement pouvant être opérées aisément en mode cuvée, semi-continu ou continu.

5 Dans un premier temps, on traite les boues en milieu modérément acide ($3 \leq \text{pH} < 4$), avec deux agents oxydants, soit un sel de fer ferrique et le peroxyde d'hydrogène. Le sel de fer ferrique sous forme de solution aqueuse est utilisé en une quantité telle à obtenir une concentration variant entre 5 et 40 kg Fe/tonne de boues sèches (tbs) et acidifier les boues
10 à un pH inférieur à 4,0 et supérieur ou égal à 3,0. Le peroxyde d'hydrogène est également utilisé en une quantité telle à obtenir une concentration variant entre 5 et 40 kg H_2O_2 /tbs. De préférence, on ajoute aux boues tout d'abord la solution de sel de fer ferrique, puis le peroxyde d'hydrogène.

L'acidification initiale des boues peut être effectuée avec de
15 l'acide sulfurique, chlorhydrique, nitrique, phosphorique ou un acide usée. On utilise de préférence l'acide sulfurique. L'acidification initiale des boues, avant l'ajout des oxydants, s'effectue habituellement à un pH se situant entre 4,0 et 5,5. Le procédé est nettement moins efficace lorsqu'aucun ajout d'acide n'est fait pour acidifier les boues au-dessous de pH 5,5.

20 L'utilisation d'un sel de fer ferrique tel que le chlorure ferrique ou le sulfate ferrique permet de diminuer les consommations d'acide et de peroxyde d'hydrogène. Le sel de fer ferrique accentue l'effet du peroxyde d'hydrogène et permet de réduire la solubilisation des éléments nutritifs dans les boues, dont le phosphore et ce, par précipitation de
25 phosphate ferrique. L'utilisation combinée d'un sel de fer ferrique et du peroxyde d'hydrogène induit la formation de radicaux libres (OH°), espèces

bactéricides hautement actives susceptibles de réagir avec la quasi totalité des molécules biologiques. L'utilisation de concentrations de sel de fer ferrique supérieures à 40 kg Fe/tbs entraîne une mauvaise floculation des boues lors de l'étape subséquente de floculation par ajout d'un polymère organique. D'autre part, l'ajout d'une concentration de sel de fer ferrique supérieure à 5 kg Fe/tbs est requise pour obtenir une bonne efficacité du procédé en terme d'amélioration de la déshydratabilité des boues, ainsi que de rétention des éléments nutritifs dans les boues déshydratées et, tout particulièrement du phosphore.

10 En ce qui concerne le peroxyde d'hydrogène, il est nécessaire d'ajouter des concentrations supérieures à 5 kg H_2O_2 /tbs et ce, pour obtenir un bon effet de désinfection des boues (ex. enlèvement des coliformes fécaux), ainsi qu'une amélioration significative de la déshydratabilité des boues. D'autre part, l'addition de concentrations supérieures à 40 kg
15 H_2O_2 /tbs entraîne des coûts d'opération excessifs et engendre une trop grande hydrolyse de la matière organique des boues, ce qui résulte en une augmentation importante et non-désirée de la concentration de matière organique en solution dans les filtrats ou surnageants lors de la déshydratation des boues.

20 L'acidification subséquente des boues à un pH inférieur à 4,0 et supérieur ou égal à 3,0 s'effectue lors de l'addition de la solution de sel de fer ferrique, laquelle cause une chute du pH des boues. Une acidification plus prononcée des boues ($pH < 3$) cause une corrosion prématurée des équipements de déshydratation et hausse considérablement le coût en
25 produits chimiques. D'autre part, une acidification moins importante des boues ($pH \geq 4$) cause une perte d'efficacité au niveau de la destruction des indicateurs de pathogènes (coliformes fécaux) et nécessite l'utilisation de

concentrations plus élevées d'agents oxydants (sel de fer ferrique et peroxyde d'hydrogène) pour l'obtention de gains similaires au niveau de la déshydratabilité des boues (augmentation de la siccité des boues déshydratées).

- 5 Facultativement, on peut chauffer les boues traitées entre 25 et 65°C pour hausser la performance du procédé. La teneur initiale en solides totaux des boues traitées se situe normalement entre 5 et 50 g/L. Le traitement chimique est appliqué durant une période de temps suffisante pour améliorer la déshydratabilité des boues et obtenir une bonne
- 10 stabilisation des boues. La période de temps requise pour atteindre ces objectifs se situe normalement entre 15 et 240 minutes.

- Dans un second temps, les boues traitées sont floculées par addition d'un polymère organique. L'utilisation d'un pH modérément acide, inférieur à 4,0 et supérieur ou égal à 3,0, permet de ne pas avoir recours à
- 15 une neutralisation des boues avant leur floculation par addition de polymères et subséquemment, leur déshydratation mécanique au moyen d'un filtre-presse, filtre à bandes presseuses, centrifugeuse, pressoir rotatif, skruv press presse à vis, etc. En effet, les équipements de déshydratation sont habituellement conçus pour opérer à des valeurs de pH supérieures à 3,0. La
- 20 floculation des boues acidifiées à un pH inférieur à 4,0 et supérieur ou égal à 3,0 requiert également beaucoup moins de polymères (environ 0,5 à 3 kg/tbs) que la floculation habituelle de boues non-traitées, ou encore, re-neutralisées autour de pH 7 (4 à 10 kg/tbs). Le polymère utilisé pour la floculation des boues traitées fait partie des polymères organiques usuels
- 25 employés pour la floculation des boues dans les stations d'épuration des eaux usées. À titre d'exemples, on peut citer les polymères cationiques ou anioniques vendus sous les marques de commerce PERCOL et ZIETAG par

la Société Ciba Spécialités Chimiques Canada Inc., et LPM par la Société LPM Technologies Inc. De plus, la déshydratation des boues légèrement acides permet de pouvoir stocker les boues pendant une longue période de temps sans avoir reprise de la putrescibilité des boues.

5 ^{Valfrith}
Facultativement, les boues peuvent aussi être complètement
(pH = 7) partiellement (pH < 7) neutralisées par addition d'un agent alcalin
avant la phase de floculation des boues. La neutralisation complète ou
partielle des boues peut également être effectuée tout de suite après leur
déshydratation, ou encore, après une période de stockage des boues
10 déshydratées. L'agent alcalin employé pour neutraliser les boues peut être de
la chaux, de l'hydroxyde de sodium, du carbonate de calcium, de l'hydroxyde
d'ammonium, de l'hydroxyde de magnésium, de la dolomie ou une base usée
industrielle.

Il est également possible de mélanger les boues ayant subi le traitement acide et oxydant avec des boues non-traitées, puis de flocculer les boues mélangées par addition d'un polymère et, finalement, de déshydrater celles-ci avec un équipement usuel de déshydratation mécanique. Cette façon de faire est particulièrement performante dans le cas du traitement acide et oxydant de boues biologiques (boues secondaires), lesquelles sont ensuite mélangées avec des boues primaires non-traitées. De manière générale, le procédé peut toutefois être employé pour le traitement des divers types de boues issues du traitement des eaux usées d'origines domestiques, municipales ou industrielles (primaires, secondaires, mixtes, papetières, raffineries, agro-alimentaires, fosses septiques, lagunes, désencrage, etc.).

Le procédé selon l'invention peut être intégré dans les chaînes actuelles de traitement des boues en opération dans les usines d'épuration, sans devoir apporter de correctifs aux installations de traitement et de déshydratation des boues déjà en place. Le procédé permet d'améliorer
5 significativement les caractéristiques de déshydratabilité des boues en haussant la siccité des boues lors de leur déshydratation mécanique. De plus, cette technologie est plus performante que les technologies usuelles de digestion aérobie ou anaérobie mésophiles pour les destructions des indicateurs bactériens de pathogènes (> 3 unités logarithmiques de réduction
10 des coliformes fécaux ou élimination de plus de 99,9 %) et permet donc une stabilisation efficace des boues. Finalement, l'application de cette technologie n'affecte pas de manière significative le contenu en éléments fertilisants des boues déshydratées et permet de réduire considérablement la génération d'odeurs des boues.

15 Les exemples non-limitatifs suivants illustrent l'invention.

Exemple 1 : Traitement de boues d'épuration municipales

Le procédé selon l'invention a été testé sur les boues d'épuration issues du traitement d'eaux usées municipales. Les essais ont été effectués avec des volumes de 1 L de boues, lesquels ont été placés dans des
20 réacteurs en verre de 2 L de capacité et agités à l'aide d'une plaque agitatrice et chauffante. La concentration initiale en solides totaux des boues utilisées pour les essais était de 25,4 g/L.

Dans un premier temps, les boues ont été acidifiées par l'addition d'acide sulfurique concentré (H_2SO_4 10 N). Par la suite,
25 l'addition d'une solution de chlorure ferrique a été réalisée (Fe^{3+} 11,0 % p/p), suivie de celle du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2 30 % v/v). Les boues

ont été mélangées lors de l'addition des réactifs chimiques, ainsi que pendant une période d'une heure suivant ces ajouts. Tous les essais dont les conditions expérimentales et les résultats sont rapportés dans le Tableau 1 ci-après, à l'exception de l'essai I, ont été menés à température ambiante (25 ± 2°C). Pour l'essai I, les boues ont d'abord été chauffées à 60 ± 2°C avant l'addition des réactifs chimiques. Pour certains essais (essais A, B et C), les boues traitées ont été partiellement neutralisées par addition d'une solution de chaux hydratée (50 g/L). Pour l'essai A, les boues ont été neutralisées à pH 6,5, alors que pour les essais B et C les boues traitées ont été neutralisées à pH 4,0.

Une fois traitées, les boues ont été floculées par addition d'un polymère organique cationique vendu sous la marque de commerce PERCOL E10 et les boues ont été filtrées sous vide pendant une période de 10 min. à l'aide d'une unité de déshydratation comprenant une pompe vacuum, un buchner et des membranes WHATMAN (marque de commerce) no. 90. La siccité des boues déshydratées a été mesurée après séchage de celles-ci à 105°C pendant une période de 24 h. Les filtrats ont été conservés pour des analyses chimiques (demande chimique en oxygène (DCO), azote ammoniacal (N-NH₄) et nitrates/nitrites (N-(NO₃/NO₂)). Des échantillons de boues non-filtrés ont aussi été conservés pour les mesures de coliformes fécaux (CF) par la technique du nombre le plus probable (NPP).

Le Tableau 1 présente les conditions expérimentales utilisées lors des essais, ainsi que les principaux résultats de ces expérimentations. Les données fournies à la colonne CONT correspondent aux résultats de l'essai contrôle (sans traitement) effectué en triplicata et servant comme base de comparaison avec les boues traitées. Pour les essais A, B et C, les valeurs de pH et de potentiel d'oxydoréduction (POR) ont été mesurées

avant neutralisation des boues avec la chaux. Les consommations de réactifs chimiques sont données en kilogramme de produits à 100 % par tonne de boues sèches (tbs). Pour le chlorure ferrique, la consommation indiquée est en kg de Fe/tbs. Le tableau fournit également les données de siccités des boues après déshydratation (% de solides totaux), ainsi que la réduction de la masse de boues à gérer (% de réduction), par rapport aux boues non-traitées, suite à l'augmentation de la siccité des boues attribuable à l'application du procédé.

Les pH finaux mesurés lors des essais se situent entre 2,93 et 4,58, alors que les valeurs de POR finales sont comprises entre 145 et 255 mV. Lors des essais, les consommations d'acide employées se situent dans la gamme de 48 à 112 kg H_2SO_4 /tbs (1,22 à 2,84 g H_2SO_4 /L). En ce qui concerne l'addition de chlorure ferrique, des apports de 7,9 et 15,8 kg Fe/tbs (0,20 à 0,40 g Fe/L) ont été testés. D'autre part, des ajouts de 11,8 et 19,7 kg H_2O_2 /tbs (0,30 à 0,50 g H_2O_2 /L) ont été effectués lors des divers essais.

Le dosage optimal de polymère pour la floculation des boues non-traitées se situait approximativement à 5 kg/tbs. En comparaison, des ajouts de 1 à 3 kg polymère/tbs ont été requis pour la floculation des boues traitées.

L'application du procédé permet une élimination efficace des indicateurs de pathogènes (coliformes fécaux). Ainsi, une concentration de 17 000 NPP/gph a été mesurée dans les boues non-traitées, alors que les mesures effectuées sur les boues traitées indiquaient des concentrations inférieures à 10 NPP/gph (> 99,94 % de réduction), sauf pour l'essai E pour lequel la concentration de coliformes fécaux a été établie à 130 NPP/gph.

Ce dernier résultat s'explique probablement par le pH plus élevé employé lors de la réalisation de l'essai E.

Les mesures de DCO, de N-NH_4 et de $\text{N-(NO}_3/\text{NO}_2)$ dans les filtrats de déshydratation des boues montrent que l'application du procédé
5 ne cause pas de solubilisation significative de la matière organique des boues, ni une perte appréciable de la valeur fertilisante des boues.

Une valeur moyenne de siccité de 15,6 % (p/p) a été mesurée lors de l'essai contrôle de déshydratation des boues non-traitées effectué en triplicata. L'application du procédé a permis d'accroître la siccité à des
10 valeurs comprises entre 20,9 et 28,5 %, soit des gains de 5,3 à 12,9 points de siccité. Cette hausse de la siccité des boues déshydratées permet de réduire substantiellement la quantité de boues déshydratées produites, soit entre 28,0 et 45,2 %.

Tableau 1 Essais de pré-conditionnement et de stabilisation des boues secondaires d'une station d'épuration d'eaux usées municipales

Paramètres	Essais									
	CONT	A	B	C	D	E	F	G	H	I
pH final	7,10	2,93	2,47	3,12	3,68	4,58	3,67	3,60	3,44	3,42
POR final (mV)	-218	252	271	217	255	145	248	195	229	237
Temp. (°C)	25	25	25	25	25	25	25	25	25	60
Consommation (kg/tbs)										
H ₂ SO ₄	0	112	112	100	71	48	69	69	70	70
FeCl ₃ (Fe)	0	7,9	7,9	7,9	7,9	7,9	7,9	15,8	15,8	15,8
H ₂ O ₂	0	11,8	11,8	11,8	11,8	11,8	19,7	11,8	19,7	19,7
Polymère	5,1	3,1	1,5	1,0	2,1	2,1	3,1	2,1	2,1	1,0
CF boues (NPP/gph)	17000	7	<2	8	7	130	2	4	8	4
DCO filtrat (mg/L)	1750	1320	1820	1790	1560	1530	1520	1580	1550	2190
N-NH ₄ filtrat (mg/L)	135	105	151	148	151	147	156	160	163	178
N-(NO ₃ /NO ₂) filtrat (mg/L)	0,18	0,15	0,09	0,15	0,14	0,10	0,07	0,09	0,57	0,47
Siccités après déshydratation n (% p/p)	15,6	23,4	22,5	23,6	21,7	20,9	22,4	21,8	24,8	28,5
Réduction de la masse de boues (% p/p)	-	33,2	30,6	33,8	28,0	25,4	30,3	28,4	37,1	45,2

Après traitement

Exemple 2 : Traitement de boues secondaires de papetières

Le procédé selon l'invention a été testé sur les boues d'épuration issues du traitement secondaire d'eaux usées d'une papetière. Les essais ont été effectués avec des volumes de 1 L de boues, lesquels ont été
5 placés dans des réacteurs en verre de 2 L de capacité et agités à l'aide d'une plaque agitatrice et chauffante. La concentration initiale en solides totaux des boues utilisées pour les essais était de 14,1 g/L.

Dans un premier temps, les boues ont été acidifiées par l'addition d'acide sulfurique concentré (H_2SO_4 10 N). Par la suite,
10 l'addition d'une solution de chlorure ferrique a été réalisée (Fe^{3+} 11,0 % p/p), suivie de celle du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2 30 % v/v). Les boues ont été mélangées lors de l'addition des réactifs chimiques, ainsi que pendant une période d'une heure suivant ces ajouts. Les essais ont été menés à des températures se situant entre 25 et 80°C. Les boues n'ont pas
15 été neutralisées avant leur déshydratation.

Une fois traitées, les boues ont été floculées par addition d'un polymère organique cationique vendu sous la marque de commerce ZIETAG 7654 et les boues ont été filtrées sous vide pendant une période de 10 min. à l'aide d'une unité de déshydratation comprenant une pompe
20 vacuum, un buchner et des membranes WHATMAN (marque de commerce) no. 4. La siccité des boues déshydratées a été mesurée après séchage de celles-ci à 105°C pendant une période de 24 h.

Le Tableau 2 ci-après présente les conditions expérimentales utilisées lors des essais, ainsi que les principaux résultats de ces
25 expérimentations. Les données fournies à la colonne CONT correspondent

aux résultats de l'essai contrôle (sans traitement) effectué en triplicate et servant comme base de comparaison avec les boues traitées. Les consommations de réactifs chimiques sont données en kilogramme de produits à 100 % par tonne de boues sèches (tbs). Pour le chlorure ferrique, 5 la consommation indiquée est en kg de Fe/tbs. Le tableau donne également les données de siccités des boues après leur déshydratation (% de solides totaux), ainsi que le pourcentage de réduction de la masse de boues à gérer, par rapport aux boues non-traitées, suite à l'augmentation de la siccité des boues attribuable à l'application du procédé.

Tableau 2 Essais de stabilisation et conditionnement des boues secondaires d'une station d'épuration d'eaux usées d'une papetière

Paramètres	CONT	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U	V
pH final	6,51	2,95	3,44	4,22	2,91	3,34	3,80	3,43	3,96	4,57	3,31	3,74	3,36	3,64
POR final (mV)	-97	404	311	170	359	293	283	311	213	173	440	320	361	290
Temp. (°C)	25	25	40	60	60	60	60	25	40	60	25	25	25	25
Durée (min)	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	30	60	120	240
Consommation (kg/tbs)														
H ₂ SO ₄	0	11,7	4,7	7,0	9,3	11,7	7,0	7,0	8,2	4,7	3,0	1,5	3,0	3,0
FeCl ₃ (Fe)	0	8,3	10,4	7,1	14,2	8,3	10,4	7,1	7,1	7,1	13,6	13,6	13,6	13,6
H ₂ O ₂	0	35,4	21,2	10,6	21,2	35,4	35,4	10,6	10,6	10,6	27,8	27,8	27,8	27,8
Polymère	4,0	3,0	3,0	4,0	2,0	3,0	2,0	3,0	3,0	3,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Siccité après déshydratation (% p/p)	6,0	13,2	20,8	15,2	22,6	16,5	20,6	14,4	13,1	14,6	13,0	14,8	14,3	12,6
Réduction de la masse de boues (% p/p)	-	54,5	71,0	60,3	73,3	63,5	70,8	58,0	54,1	58,7	53,6	59,2	57,9	52,1

Les pH finaux mesurés lors des essais se situent entre 2,91 et 4,57, alors que les valeurs de POR finales sont comprises entre 170 et 440 mV. Lors des essais, les consommations d'acide employées se situent dans la gamme de 1,5 à 11,7 kg H₂SO₄/tbs (0,02 à 0,17 g H₂SO₄/L). En ce
5 qui concerne l'addition de chlorure ferrique, des apports de 7,1 à 14,2 kg Fe/tbs (0,10 à 0,20 g Fe/L) ont été employés. De plus, des concentrations de 10,6 et 35,4 kg H₂O₂/tbs (0,15 à 0,50 g H₂O₂/L) ont été ajoutées dans les boues lors des différents essais. Le dosage optimal de polymère pour la floculation des boues non-traitées se situait environ à 4 kg/tbs. En
10 comparaison, des ajouts de 2 à 4 kg polymère/tbs ont été requis pour la floculation des boues traitées.

Une valeur moyenne de siccité de seulement 6,0 % (p/p) a été mesurée lors de l'essai contrôle de déshydratation des boues non-traitées effectué en triplicata. L'application du procédé a permis d'accroître la
15 siccité à des valeurs comprises entre 13,1 et 12,6 %, soit des gains de 6,6 à 16,6 points de siccité. Cette hausse de la siccité des boues déshydratées permet de réduire fortement la quantité de boues générées, soit entre 52,1 et 73,3 %. Par ailleurs, des tests visant à étudier l'influence de la durée du traitement sur la siccité des boues ont été menés (Essais S,T,U, V). La durée
20 de traitement variant de 30 à 240 minutes n'affecte pas de façon très significative la siccité des boues déshydratées. Un temps de réaction moyen de 60 minutes à température ambiante s'est révélé suffisant pour éliminer la quasi totalité des micro-organismes dans les boues d'épuration municipales (Tableau 1). Ce temps de réaction peut être réduit à une température élevée
25 (40 ou 60°C). D'une façon générale, l'activité d'un désinfectant (tel que le peroxyde d'hydrogène) croît avec la température. Une augmentation de la

température a pour effet d'augmenter les vitesses de réaction chimique et biochimique.

REVENDICATIONS

1. Procédé de stabilisation et de conditionnement de boues d'épuration, caractérisé en ce que:

a) on acidifie les boues de façon à obtenir des boues acidifiées ayant
5 un pH compris entre 4,0 et 5,5;

b) on traite les boues acidifiées avec une solution aqueuse d'un sel de fer ferrique et avec du peroxyde d'hydrogène, la solution du sel de fer ferrique étant utilisée en une quantité telle à obtenir une concentration variant entre 5 et 40 kg Fe/tonne de boues sèches et acidifier les boues à un
10 pH inférieur à 4,0 et supérieur ou égal à 3,0, et le peroxyde d'hydrogène étant utilisé en une quantité telle à obtenir une concentration variant entre 5 et 40 kg H₂O₂/tonne de boues sèches;

c) on mélange les boues traitées durant une période de temps suffisante pour stabiliser les boues et améliorer leur déshydratabilité;

15 d) on floccule les boues stabilisées par ajout d'un polymère organique;
et

e) on déshydrate les boues flocculées.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'étape (a) est
20 effectuée par ajout d'un acide inorganique choisi dans le groupe constitué par les acides sulfurique, chlorhydrique, nitrique et phosphorique.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisée en ce que l'acide organique est l'acide sulfurique.
4. Procédé selon la revendication 1, 2 ou 3, caractérisé en ce que l'étape
5 (b) est effectuée par ajout aux boues acidifiées de la solution de fer ferrique, puis ajout du peroxyde d'hydrogène.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le sel de fer ferrique est le chlorure ferrique.
- 10
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le sel de fer ferrique est le sulfate ferrique.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé
15 en ce qu'avant l'étape (c), les boues traitées sont chauffées à une température comprise entre 25 et 65°C.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'étape (c) est réalisée durant une période de temps comprise entre
20 15 et 240 minutes.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'avant l'étape (d), les boues sont neutralisées complètement ou partiellement par addition d'un agent alcalin.
- 5 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'immédiatement après l'étape (e), ou après une période de stockage des boues déshydratées, les boues sont neutralisées complètement ou partiellement par addition d'un agent alcalin.
- 10 11. Procédé selon la revendication 9 ou 10, caractérisé en ce que l'agent alcalin est choisi dans le groupe constitué par la chaux, l'hydroxyde de sodium, le carbonate de calcium, l'hydroxyde d'ammonium, l'hydroxyde de magnésium et la dolomie.
- 15 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'avant l'étape (d), les boues traitées sont mélangées avec des boues non-traitées.
- 20 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que les boues ont une concentration initiale en solides totaux variant entre 5 et 50 g/L.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que les boues sont choisies dans le groupe constitué par les boues primaires, les boues secondaires, les boues mixtes, les boues domestiques, les boues municipales, les boues de papeteries, les boues de raffineries, les
- 5 boues agro-alimentaires, les boues de fosses septiques, les boues de lagunes et les boues de désencrage.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/CA 01/01709

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C02F1/72 C02F11/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C02F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 221 661 A (SHIMIZU TOHRU ET AL) 9 September 1980 (1980-09-09) column 2, line 35 -column 5, line 16; figure 1; example 4 column 1, line 6 -column 1, line 11 ---	1-6, 9, 11, 13, 14
A	WO 99 37585 A (LEMKE JOACHIM ;BAYER AG (DE); VOSTEEN BERNHARD (DE); WEISSENBERG H) 29 July 1999 (1999-07-29) page 6, line 6 -page 8, line 9 ---	1-14
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 452 (C-1099), 19 August 1993 (1993-08-19) & JP 05 104100 A (FUJIO OCHIAI;OTHERS: 01), 27 April 1993 (1993-04-27) abstract --- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *A* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 August 2002

Date of mailing of the international search report

29/08/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Assogna, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/CA 01/01709

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 002, no. 144 (C-029), 30 November 1978 (1978-11-30) & JP 53 110964 A (KURITA WATER IND LTD), 28 September 1978 (1978-09-28) abstract -----	
E	WO 02 04358 A (MICROBAR SYSTEMS INC) 17 January 2002 (2002-01-17) page 4, line 13 -page 9, line 32; figure 1 -----	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/CA 01/01709

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4221661	A	09-09-1980	JP 55001851 A DE 2838386 A1	09-01-1980 03-01-1980
WO 9937585	A	29-07-1999	DE 19802238 A1 AU 2278999 A CA 2318092 A1 WO 9937585 A1 EP 1049652 A1 JP 2002500953 T US 6368511 B1	29-07-1999 09-08-1999 29-07-1999 29-07-1999 08-11-2000 15-01-2002 09-04-2002
JP 05104100	A	27-04-1993	NONE	
JP 53110964	A	28-09-1978	NONE	
WO 0204358	A	17-01-2002	AU 7819301 A WO 0204358 A1 US 2002003116 A1	21-01-2002 17-01-2002 10-01-2002

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/CA 01/01709

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C02F1/72 C02F11/12

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C02F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 4 221 661 A (SHIMIZU TOHRU ET AL) 9 septembre 1980 (1980-09-09) colonne 2, ligne 35 -colonne 5, ligne 16; figure 1; exemple 4 colonne 1, ligne 6 -colonne 1, ligne 11 ---	1-6,9, 11,13,14
A	WO 99 37585 A (LEMKE JOACHIM ;BAYER AG (DE); VOSTEEN BERNHARD (DE); WEISSENBERG H) 29 juillet 1999 (1999-07-29) page 6, ligne 6 -page 8, ligne 9 ---	1-14
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 452 (C-1099), 19 août 1993 (1993-08-19) & JP 05 104100 A (FUJIO OCHIAI;OTHERS: 01), 27 avril 1993 (1993-04-27) abrégeé --- -/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

A document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

E document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

L document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

O document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

P document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

14 août 2002

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

29/08/2002

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Assogna, R

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/CA 01/01709

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 002, no. 144 (C-029), 30 novembre 1978 (1978-11-30) & JP 53 110964 A (KURITA WATER IND LTD), 28 septembre 1978 (1978-09-28) abrégé	
E	WO 02 04358 A (MICROBAR SYSTEMS INC) 17 janvier 2002 (2002-01-17) page 4, ligne 13 -page 9, ligne 32; figure 1	1-14

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/CA 01/01709

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4221661	A	09-09-1980	JP 55001851 A	09-01-1980
			DE 2838386 A1	03-01-1980
WO 9937585	A	29-07-1999	DE 19802238 A1	29-07-1999
			AU 2278999 A	09-08-1999
			CA 2318092 A1	29-07-1999
			WO 9937585 A1	29-07-1999
			EP 1049652 A1	08-11-2000
			JP 2002500953 T	15-01-2002
			US 6368511 B1	09-04-2002
JP 05104100	A	27-04-1993	AUCUN	
JP 53110964	A	28-09-1978	AUCUN	
WO 0204358	A	17-01-2002	AU 7819301 A	21-01-2002
			WO 0204358 A1	17-01-2002
			US 2002003116 A1	10-01-2002